

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-063023

(43)Date of publication of application : 21.05.1979

(51)Int.Cl.

C07C 69/96

B01J 31/12

C07C 68/06

// C08G 63/62

(21)Application number : 52-128388

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 26.10.1977

(72)Inventor : YAMAZAKI SHO  
NAKAHAMA SEIICHI  
ENDO KAZUO

## (54) ESTER EXCHANGE OF CARBONATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a different kind of neutral carbonate easily and in high yield by the ester exchange of an inexpensive hydroxy compound with a carbonate using a novel ester exchange catalyst.

CONSTITUTION: The objective compound, e.g. dimethyl carbonate, is obtained by the ester exchange of hydroxy compound of formula I (R<sup>2</sup>=hydrocarbon residue of m valent; m≤1), e.g. methanol, with a cyclic carbonate of formula II (R<sup>3</sup>-4 are H, hydrocarbon residue) or a chain carbonate of formula III (R<sup>5</sup>-6 are hydrocarbon residue) at 20W300° C in the presence of a catalyst comprising Sn alkoxide of formula IV (R and R<sup>1</sup> are R<sup>5</sup>-6, ≠O, 1-2; tow R<sup>1</sup>s may form one alkylene), e.g. Sn di-n-butylidimethoxide. An organic Sn oxide of formula R<sub>2</sub>SnO can be used as the raw material of the catalyst, because it converted to the compound of formula IV during the reaction. The recovered catalyst can be reused as it is.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑪公開特許公報(A)

昭54—63023

⑫Int. Cl.<sup>3</sup> 識別記号 ⑬日本分類 庁内整理番号 ⑭公開 昭和54年(1979)5月21日  
 C 07 C 69/06 16 B 81 7824—4H  
 B 01 J 31/12 16 C 781 7059—4G 発明の数 1  
 C 07 C 68/06 // 16 E 38 7824—4H 審査請求 有  
 C 08 G 63/62 26(5) D 2 7102—4J  
 26(5) D 20 L 13  
 26(5) D 3  
 13(9) G 42 (全 6 頁)

⑮カーボネートのエステル交換方法

横浜市桜台48番地の17

⑯発明者 遠藤一夫

⑰特 願 昭52—128386

横浜市緑区しらとり台26番地の

⑱出 願 昭52(1977)10月26日

4

⑲発明者 山崎升

⑳出 願 人 三菱化成工業株式会社

東京都世田谷区瀬田二丁目11番  
7号東京都千代田区丸の内二丁目5  
番2号

同 中浜裕一

㉑代 理 人 弁理士 長谷川一 外1名

明 細 書

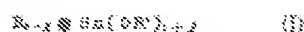
説 明

## 1. 発明の名称

カーボネートのエステル交換方法

## 2. 特許請求の範囲

## (1) 一般式(I)



(式中、R<sub>1</sub>は炭化水素基、R<sub>2</sub>は炭化水素基、またはC<sub>1</sub>〜C<sub>4</sub>の整数を表わす。2つのR<sub>1</sub>が1つのアルキレン基を覆わしていてもよい。)

で示される錯アルコキサイト類の存在下、

ヒドロキシ化合物とカーボネートをエステル交換方法。

## (2) 特許請求の範囲第1項記載のエステル交換方法において、ヒドロキシ化合物が一般式(II)

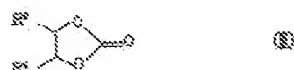


(式中、R<sub>3</sub>は炭素原子を含んでいてもよいC<sub>1</sub>〜C<sub>4</sub>の炭化水素基、nは1以上の整数を表わす。)

で示される化合物であることを特徴とする方

法。

(3) 特許請求の範囲第1項または第2項記載のエステル交換方法において、カーボネートが一般式(III)



(式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は炭化水素基または炭化水素基を表わす。)

で示される錯アルコキサイトおよび一般式(IV)



(式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は炭化水素基を表わす。)

で示される錯アルコキサイトからなる群から選ばれたものであることを特徴とする方法。

(4) 特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のエステル交換方法において、C<sub>1</sub>〜C<sub>4</sub>のC<sub>1</sub>〜C<sub>4</sub>でヒドロキシ化合物とカーボネートをエステル交換反応させることを特徴

とする方法。

(5) 特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載のエステル交換方法において、ヒドロキシ化合物に対するカーボネートのモル比を0.0001〜1とすることを特徴とする方法。

(6) 特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載のエステル交換方法において、カーボネートに対する錐アルコキシライド基のモル比を0.0001〜1とすることを特徴とする方法。

(7) 特許請求の範囲第5項ないし第8項のいずれかに記載のエステル交換方法において、 $R_1$ が脂肪族炭化水素基であることを特徴とする方法。

(8) 特許請求の範囲第9項ないし第11項のいずれかに記載のエステル交換方法において、 $R_2$ が脂肪族炭化水素基であることを特徴とする方法。

(9) 特許請求の範囲第12項ないし第14項のい

特開昭54-83623(2)

れかに記載のエステル交換方法において、 $R_1$ が芳香族炭化水素基であることを特徴とする方法。

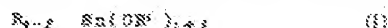
## 2. 発明の詳細な説明

本発明は、カーボネートのエステル交換方法に関するものである。詳しくは、ヒドロキシ化合物とカーボネートからエステル交換反応により異なる種類のカーボネートを製造する方法の改良に関するものである。

従来、カーボネートは各種の方法で合成できることが知られているが、中性カーボネートはクロルギ酸エステルを使用するなど高価な原料を必要とするので、その改良が図られている。

本発明者等は、工業的に有利に所望のカーボネートを製造することを目的に鋭意研究した結果、新たなエステル交換反応用原料を見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明の要旨は一般式(I)



（式中、 $R_1$ は炭化水素基、 $R_2$ は炭化水素基

基、 $n$ は0〜5の整数を数え、2つの $R_2$ が1つのアルキレン基を挟んでいるともよい。）で示される錐アルコキシライド基の存在下、ヒドロキシ化合物とカーボネートをエステル交換反応させることを特徴とするカーボネートのエステル交換方法に在する。

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明方法においては、前記一般式(I)で示される錐アルコキシライド基を触媒として用いる。(I)式中の $R_1$ としては、例えばメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル等の炭素数1〜12のアルキル基およびフェニル、トリル、ナフチル等の炭素数6〜12のアリール基などを挙げることができる。

$R_2$ としては、上述したと同様なものを例示することができる。また、2つの $R_2$ が1つのアルキレン基を挟んでいる場合としては、例えば1,3-エチレンなどの炭素数2〜6のアルキレン基を挙げることができる。

一般式(I)で示される錐アルコキシライドと

しては、例えばトリブチルメトキシ錐、トリブチルエトキシ錐、トリエチルメトキシ錐、トリエチルエトキシ錐、トリメチルメトキシ錐、トリブチルフェノキシ錐などのトリアルキルアルコキシ錐、ジブチルメトキシ錐、ジブチルジエトキシ錐、ジブチルジプロトキシ錐、ジエチルジメトキシ錐、ジエチルジエトキシ錐、ジメチルジメトキシ錐、ジブチルエチレンジオキシ錐、ジエチルエチレンジオキシ錐、ジブチルジフェノキシ錐などのジアルキルジアルコキシ錐、ジフェニルジメトキシ錐、ジフェニルジエトキシ錐、ジフェニルジフェノキシ錐などのジアリールジアルコキシ錐、ブチルトリメトキシ錐、ブチルトリエトキシ錐、ブチルトリプロトキシ錐、エチルトリメトキシ錐、ブチルトリフェノキシ錐などのアルキルトリアルコキシ錐などが挙げられる。

勿論、これらの触媒成分は4倍以上併用してもよいし、他の触媒成分を加えてもよい。

テトラアルコキシ錐を用いると、殆んど目的

とするエステル交換反応は進行しない。

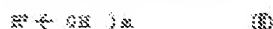
本発明方法をいうには、一般式(9)



(式中、Rは糖基と同様とする。)

で示される有機錫ケイサイドを触媒原料として用いても、反応系内で糖配式(1)で示される錫スルホキシド類となつて、触媒としての作用を有する。

本発明方法をいうには、ヒドロキシ化合物とカーボネートをエステル交換反応させる。ヒドロキシ化合物は、触媒に結合した水酸基を含む有機化合物の総称である。ヒドロキシ化合物としては、例えば、アルコールおよびフェノール類があげられるが、通常は一般式(10)



(式中、Rは炭素原子を含んでいてもよい無機の炭化水素基、Rは1以上の整数を表わす。)で示されるものを用いる。

Rとしては、前記したRと同様なもののほか、1,1-エチレンなどの炭素数2~4のアレキ

ン基、ビス(ダーフエニレン)メタン、1,1-ビス(ダーフエニレン)エタン、2,2-ビス(ダーフエニレン)プロパンなどのビスフエニレンアルカン、ビス(ダーフエニレン)スルホンなどのビスフエニレンスルホン、ビス(ダーフエニレン)エーテルなどのビスフエニレンエーテルなどを挙げることができる。

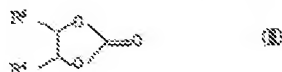
Rは通常1または2である。

一般式(10)で示されるヒドロキシ化合物としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコールなどの脂肪族アルコール、メチルシクロヘキサノール、シクロヘキサノールなどの脂環式アルコールおよびフェノール、クレゾールなどのフェノール類、2,2-ビス(ダーヒドロキシフエニル)プロパン、1,1-ビス(ダーヒドロキシフエニル)エーテル、ビス(ダーヒドロキシフエニル)スルホン、ビス(ダーヒドロキシフエニル)エーテルなどのビスフエニル類などが挙げられる。

勿論、2種以上のヒドロキシ化合物を用いてもよい。

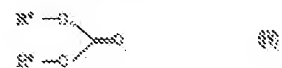
ヒドロキシ化合物はそのまま用いてもよいし、触媒および反応の不活性な溶媒で希釈してもよい。

ヒドロキシ化合物とのエステル交換反応に供するカーボネートは、通常一般式(11)



(式中、RおよびR'は水素原子または炭化水素基を表わす。)

で示される脂肪族カーボネートまたは一般式(12)



(式中、R、R'およびR''は炭化水素基を表わす。)で示される脂肪族カーボネートを用いる。

RおよびR'としては、水素原子の前記したRと同様なものを挙げることができ、RとR'は同一でもよい。

また、R'およびR''としては、前記したRと同様なものを挙げることができ、R'とR''は同一でもよい。

一般式(11)で示される脂肪族カーボネートとしては、エチレンカーボネート、1,2-プロピレンカーボネート、1,2-ブチンカーボネート、2,2-ブチンカーボネート、スチレンカーボネートなどが挙げられる。

また、一般式(12)で示される脂肪族カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、エチルセブチルカーボネート、メチルフェニルカーボネート、ブチルフェニルカーボネートなどが挙げられる。

このようなカーボネートも、そのままエステル交換反応系に加えてもよいし、また前記したような不活性溶媒に希釈させて加えてもよい。

エステル交換反応に供するカーボネートとヒドロキシ化合物の比は、エステル交換反応で生成するカーボネートの種類により相違するが、

ヒドロキシ化合物に対するカーボネートのモル比で通常0.005%～1%とするのがよい。

エステル交換反応に供するカーボネートに対するアルコキシライド類のモル比は、通常0.001%～1%とするのがよい。触媒成分の量が少なすぎれば、反応が十分に進行しないし、多すぎてもそれに伴う副産物の向上がみられないので好ましくない。

反応温度は、通常50～200℃で、好ましくは100～150℃である。温度が低すぎれば反応速度が遅いし、また高すぎれば触媒の失活や生成したカーボネートの分解等をもたらす好ましくない。

本発明方法によれば、安価なヒドロキシ化合物とカーボネートから種々の合成化学原料として有用な中性カーボネートを容易かつ高収率で得ることが出来る。

本発明の効果を更に詳しく説明すると、比較的安価な中性カーボネート類を原料として、製造することがより困難なカーボ

ネート類をエステル交換反応により容易に製造することができる。たとえば、工業的に安価に大量に供給されるエチレンオキサイドからエチレンカーボネートは容易に入手できる。これを原料としてブタノールと反応させればジブチルカーボネートがまたフェノールと反応させればジフェニルカーボネートが得られる。ヒドロキシ化合物として多価ヒドロキシ化合物を用いればポリカーボネート類を製造することも可能である。たとえば、ジブチルカーボネートと1,4-ブタンジオールとからポリブチレンカーボネートが、ジメチルカーボネートと2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとからポリカーボネートを製造することができる。

また、反応条件を適当に調節することによりエステル交換反応を制御して同様の合成化学原料を有するカーボネートからいくつかの異なる合成化学原料を有するカーボネートを製造することも可能である。

このように、本発明方法を用いることにより

さまざまなカーボネートとヒドロキシ化合物の組み合わせで所望のカーボネート類を容易に得ることが出来るのである。

さらに、本発明方法は回収された触媒をそのまま再利用率することも出来る。

以下の実施例を挙げて、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えないう限り、以下の実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1～4

内容物100gのメタノールを常圧反応管に50gのメタノールと所定量のエチレンカーボネートおよび触媒としてジブチルジメチルシリコン油をチャージし、室温で所定温度、所定時間反応した。

冷却後、生成物を取り出し、真空ろ過装置により生成したジブチルカーボネートを回収した。触媒はメー1にまとめて記した。

#### 実施例5～10

実施例1と同手順でメタノールの代りにエタノールを用い、触媒としてジブチルジメ

チルシリコン油を用いて反応を行った。触媒はメー1にまとめて記した。

#### 実施例11～13

実施例1と同手順でメタノールの代りにエタノールを用い、触媒としてジブチルジメチルシリコン油を用いて反応を行った。結果はメー1にまとめて記した。

#### 実施例14～16

実施例1と同手順で触媒として種々のアルキルアルコキシライドを用いて150℃で1時間反応させた。触媒はメー1にまとめて記した。比較例

触媒としてテトラメチルシリコン油を用いて実施例15および16と同一条件で反応させたところ、ジメチルカーボネートの収率は僅かに低かった。

なお、収率はエステル交換反応に供したカーボネートあたりのモル収率である。(以下同様)

表 - 1

実施例 No.	仕込み比		反応条件		ジブチルカーボ ネート収率 (%)
	A 例1	B 例2	反応温度 (℃)	反応時間 (hr)	
1	8.4	12.0	20	5	13.9
2	17.6	4.8	20	5	18.6
3	18.2	4.8	150	5	93.7
4	32.4	4.8	150	1	98.5
5	32.4	48.2	150	6	91.0
6	32.4	100.0	150	12	85.9

※1  $\text{NaOH}/\text{エチレンカーボネート}$  (モル比)、 $\text{NaOH}/\text{ジブチルカーボネート}$  (モル比)※2 エチレンカーボネート/ $n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{O}i\text{Bu})_2$  (モル比)  
 $\text{NaOH}$ とジブチルカーボネートは、以下同様

表 - 2

実施例 No.	仕込み比		反応条件		ジブチルカーボ ネート収率 (%)
	A 例1	B 例2	反応温度 (℃)	反応時間 (hr)	
7	4.0	12.3	50	5	6.1
8	4.0	12.3	50	5	12.4
9	4.0	12.3	150	5	30.7
10	4.0	6.2	150	5	63.8
11	13.0	6.2	150	5	92.8
12	30.0	6.2	150	3	89.7
13	30.0	58.0	150	32	82.8
14	30.0	91.6	150	32	79.6

※1  $\text{NaOH}/\text{エチレンカーボネート}$  (モル比)※2 エチレンカーボネート/ $n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{O}i\text{Bu})_2$  (モル比)

表 - 3

実施例 No.	仕込み比		反応条件		ジブチルカーボ ネート収率 (%)
	A 例1	B 例2	反応温度 (℃)	反応時間 (hr)	
15	2.9	18.6	100	5	21.1
16	3.9	18.6	150	5	40.1
17	1.9	18.6	150	5	40.5
18	19.8	18.6	150	1	86.0
19	24.2	18.6	150	1	93.3
20	34.2	8.8	150	1	89.9
21	29.2	58.2	150	5	93.6
22	28.2	198.6	150	6	91.9
23	28.2	109.2	150	12	80.6

※1  $n\text{-BuOH}/\text{エチレンカーボネート}$  (モル比)※2 エチレンカーボネート/ $n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{O}i\text{Bu})_2$  (モル比)  
 $\text{O}i\text{Bu}$ はジブチルカーボネートを表す。以下同様

表 - 4

実施例 No.	触媒	仕込み比		ジブチルカーボ ネート収率 (%)
		A 例1	B 例2	
24	$n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{O}i\text{Bu})_2$	32.6	4.7	77.2
25	$n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{O}i\text{Bu})_2$	32.6	4.8	66.6
26	$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{O}i\text{Bu})_2$	32.6	4.8	87.3

※1  $\text{NaOH}/\text{エチレンカーボネート}$  (モル比)

※2 エチレンカーボネート/触媒 (モル比)

## 実施例 1

実施例 1 と同手順でジブチルカーボネートとジブチルカーボネートおよびジブチルカーボネートとジブチルカーボネートを用いて、1.5リットルで、時間反応させた。

仕込み原料のモル比は、 $n\text{-BuOH}:(\text{O}i\text{Bu})_2\text{CO}:(n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{O}i\text{Bu})_2) = (40:5:4)$  である。生成物としてジブチルカーボネートとエチルカーボネートがそれぞれ収率 7.5/100 と 8.7/100 で得られた。

## 実施例 2

原料を付着させたガラス製フラスコにジブチルカーボネートとジブチルカーボネートおよびジブチルカーボネートとジブチルカーボネートを用いて、1.5リットルで、時間反応させ、その反応で生成してくるエタノールを原料を逐次添加して得られた。

仕込み原料のモル比は  $n\text{-BuOH}:(\text{O}i\text{Bu})_2\text{CO}:(n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{O}i\text{Bu})_2) = (40:5:4)$  である。

生成物としてジブチルカーボネートとエ

チルカーボネートがそれぞれ収率 6.6/100 と 8.7/100 で得られた。

## 実施例 3

実施例 3 と同一装置を用いて、フエノールとジブチルカーボネートおよびジブチルカーボネートとジブチルカーボネートを用いて、1.5リットルで、時間反応させた。仕込み原料モル比は  $\text{フエノール}:(n\text{-BuOH})_2\text{CO}:(n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{O}i\text{Bu})_2) = (40:5:4)$  である。

生成物の分析によりジブチルカーボネートとジブチルカーボネートの生成が確認された。

## 実施例 4

実施例 4 と同様に、1.5リットルで、時間反応させた。仕込み原料モル比は  $n\text{-BuOH}:(\text{O}i\text{Bu})_2\text{CO}:(n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{O}i\text{Bu})_2) = (40:5:4)$  である。

（一）（二）（三）（四）（五）（六）（七）（八）（九）（十）（十一）（十二）（十三）（十四）（十五）（十六）（十七）（十八）（十九）（二十）（二十一）（二十二）（二十三）（二十四）（二十五）（二十六）（二十七）（二十八）（二十九）（三十）（三十一）（三十二）（三十三）（三十四）（三十五）（三十六）（三十七）（三十八）（三十九）（四十）（四十一）（四十二）（四十三）（四十四）（四十五）（四十六）（四十七）（四十八）（四十九）（五十）（五十一）（五十二）（五十三）（五十四）（五十五）（五十六）（五十七）（五十八）（五十九）（六十）（六十一）（六十二）（六十三）（六十四）（六十五）（六十六）（六十七）（六十八）（六十九）（七十）（七十一）（七十二）（七十三）（七十四）（七十五）（七十六）（七十七）（七十八）（七十九）（八十）（八十一）（八十二）（八十三）（八十四）（八十五）（八十六）（八十七）（八十八）（八十九）（九十）（九十一）（九十二）（九十三）（九十四）（九十五）（九十六）（九十七）（九十八）（九十九）（一百）

[illegible][illegible]

Figure 1. The effect of the concentration of the inhibitor on the rate of polymerization.

[illegible][illegible]

**SCHLICK**

[illegible][illegible]







東洋館の3と5号館で演説としてジョー・ムーブ  
がスピーチを演説を用いて行った。

一、本會之宗旨，在於研究我國經濟，以謀國家之富強，及社會之進步。凡我會員，均應以此為共同之目標。

100 100 100 100 100

表裏逆の二面を露出せしむるは、作中の環境の特色を形作る一要素である。この「表裏」の二面とは、「表」と「裏」の二面を指すのである。この二面が、「表」と「裏」の二面を指すのである。この二面が、「表」と「裏」の二面を指すのである。

以爲之說。或謂。此說。亦非。蓋。此說。乃。出。於。一。人之。私。見。而。不。能。爲。衆。所。共。信。也。

000001-000000

この操作より阻熱値として熱値の誤差の變化を算出した。熱値の食用阻熱と反応阻熱を算出して、 $\Delta H$ とめて記した。



乗客専用回線	仕 込 み 比		シフト率 ホネート 収率 (%)
	A $\times \frac{1}{2}$	B $\times \frac{1}{2}$	
1 座 座	52.6	2.2	90.7
2 座 座	52.6	2.2	89.0
3 座 座	52.6	5.4	87.8
4 座 座	52.6	9.6	78.2

第 2 章 第 1 节 第 1 页

~~SECRET~~



3 3

[illegible]

● ● ● ● ● ● ● ● ● ●







1. 本報告は、昭和二十一年一月一日から昭和二十二年三月三十一日までのものである。

平均分子量3900のポリブタジエンカーボネートが得られた。

✕ ✕ ✕ ✕ ✕

[illegible][illegible]

その一、二のものは、このころのものか。それとも、戦後のものか。

それは、わからない。でも、このころのものか。それとも、戦後のものか。